



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 247 T2 2004.10.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 962 943 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 247.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 110 801.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01B 1/20**

H01B 1/12, C09K 3/16

(30) Unionspriorität:

17413198 05.06.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Tanegashima, Osamu, Funabashi-shi, Chiba 274, JP; Ema, Kiyomi, Funabashi-shi, Chiba 274, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: **Organisch-inorganisch leitfähiger Verbundmaterial-Sol und Verfahren zur Herstellung desselben**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein organisches-anorganisches Komposit-Leitfähigkeitssol, das kolloidale Partikel aus einem leitfähigen Oxid und kolloidale Partikel aus einem leitfähigen Polymer umfasst, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben. Das organische-anorganische Komposit-Leitfähigkeitssol gemäß der vorliegenden Erfindung eignet sich für eine Anwendung auf verschiedenen Gebieten wie von transparenten antistatischen Materialien, transparenten UVabsorbierenden Materialien, transparenten, Wärmestrahlen absorbierenden Materialien, transparenten Widerstandsmaterialien, Hartüberzugsmitteln mit hohem Brechungsindex und von anti-reflektierenden Mitteln aus Harzen, Kunststoffen, Gläsern oder Papieren, von Magnetbändern und dgl..

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Mit Antimonoxid dotiertes Zinnoxid, mit Zinnoxid dotiertes Indiumoxid, leitfähiges Zinkantimonat, leitfähiges Indiumantimonat, leitfähiges Zinkoxid und dgl. sind als leitfähige Oxide bekannt, und diese Materialien sind im Handel in der Form eines Pulvers, eines wässrigen Sols oder eines Sols in organischen Lösungsmitteln verfügbar.

[0003] In der japanischen offengelegten Patentanmeldung Nr. Hei 6-219 743 (nachfolgend ganz einfach bezeichnet als "JP-A-") ist ein leitfähiges wasserfreies Zinkantimonat mit einem $\text{ZnO/Sb}_2\text{O}_5$ Molverhältnis von 0,8 bis 1,2 und einer Primärpartikelgröße von 5 bis 500 nm offenbart.

[0004] JP-A-7-144 917 offenbart leitfähige Oxid-Partikel, umfassend ein Indium-, Antimon- und Sauerstoffatom im Mengenanteil von 1 : 0,02 zu 1,25 : 1,55 zu 4,63 beim Molverhältnis von In : Sb : O und mit einer Primärpartikelgröße von 5 bis 500 nm. Es werden auch leitfähige Oxid-Partikel mit einer Kristallstruktur eines Indiumantimonats offenbart, umfassend das Indium-, Antimon- und Sauerstoffatom in einem Mengenanteil von 1 : 0,83 zu 1,25 : 3,58 zu 4,63 beim Molverhältnis von In : Sb : O und mit einer Primärpartikelgröße von 5 bis 500 nm.

[0005] Polyanilin, Polyanilin-Derivate, Polythiophen, Polythiophen-Derivate, Polypyrrol, Polyacetylen, Poly-p-phenylen, Polyphenylenvinyl und dgl. sind als leitfähiges Polymer bekannt.

[0006] In JP-A-6 287 454 ist ein wasserlösliches leitfähiges Material offenbart, das ein Polymer wie Polyanilin, Polythiophen, Polypyrrol oder Poly(p-phenylensulfid) enthält.

[0007] JP-A-5-170 904 offenbart ein Polyanilin-Derivat, das in einem organischen Lösungsmittel löslich ist und eine hohe elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung ergibt.

[0008] In JP-A-171 010 ist eine leitfähige Polymerkomponent-Lösung offenbart, die Polyanilin oder sein Derivat in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% oder mehr oder einen leitfähigen Polymerkomponent aus Polythiophen, das mit Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 4 oder mehr substituiert ist, und eine Diaminverbindung in einer Menge von 2 Mol% oder mehr enthält, bezogen auf die Monomeren, aus denen dieser leitfähige Polymerkomponent aufgebaut ist.

[0009] JP-A-6-76 652 offenbart ein Verfahren, wobei man eine Lösung, die durch Auflösen eines Monomers vom Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Anilin-, Benzidin-Typ oder dgl. in einem Lösungsmittel erhalten wird, mit einem polymeren Formgegenstand in Kontakt bringt, indem man ihn in der Lösung imprägniert und mit einem oxidierenden Mittel zusammenbringt, wodurch die Oberfläche des polymeren Formgegenstands leitfähig gemacht wird.

[0010] JP-A-1-313521, 7-90060 und 9-12968 offenbaren Polythiophen und Polythiophen-Derivate sowie ein transparentes antistatisches Überzugsmittel, das diese Zusammensetzung umfasst.

[0011] Leitfähige Oxide und leitfähige Polymere können zu antistatischen Behandlungen von geformten Gegenständen aus Kunststoff, von Filmen und dgl. durch Vermischen derselben mit einem geeigneten organischen Binder verwendet werden. Insbesondere kann ein Sol aus leitfähigen Oxid-Feinpartikeln mit hoher

Transparenz als transparenter antistatischer Anstrich verwendet werden, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Feinpartikel genutzt werden. Das leitfähige Oxid ist Elektron-leitfähig. Wird es daher als z. B. transparenter antistatischer Anstrich verwendet, ist die Leitfähigkeit der Überzugsschicht stabil, und es weist auch einen Effekt als anorganischer Füllstoff auf, so dass eine Überzugsschicht mit hoher Härte erhältlich ist. Wird in einem Verfahren, in welchem nur das leitfähige Oxid verwendet wird, die Menge des leitfähigen Oxids, welche in einen Binder zugemischt wird, erhöht, ist eine gute Leitfähigkeit erhältlich und es entsteht kein Problem bezüglich der Färbung der Überzugsschicht. Allerdings ergeben sich bei Verwendung von nur dem leitfähigen Oxid insofern Probleme, als die Transparenz oder Flexibilität der Überzugsschicht absinken, und falls die zugemischte Menge herabgesetzt wird, ist es schwierig, Leitfähigkeit zu entwickeln. Wird ferner ein Verfahren zum z. B. Aufziehen einer Überzugsschicht auf ein Substrat nach der Bildung der Überzugsschicht durchgeführt, wird der Abstand zwischen gegenseitigen leitfähigen Oxid-Partikeln groß, so dass das Problem entsteht, dass sich die Leitfähigkeit erniedrigt.

[0012] Andererseits weist das leitfähige Polymer bereits selbst ein relativ gutes Filmbildungsvermögen auf, und es kann daher alleine in Abhängigkeit von der Verwendung eingesetzt werden. Da allerdings das leitfähige Polymer in der Form einer kolloidalen Lösung vorliegt, ist die Festigkeit der Überzugsschicht schwach, und um sie einer Anwendung in der Praxis zugänglich zu machen, ist es für eine entsprechende Verwendung notwendig, dieselbe mit einem organischen Binder zu vermischen, der dem leitfähigen Oxid ähnelt. Ist die Zumischmenge des leitfähigen Polymers zum organischen Binder groß, ergibt sich eine gute Leitfähigkeit, aber bei Verwendung als z. B. transparenter antistatischer Anstrich gibt es insofern Nachteile, als die Färbung der Überzugsschicht ansteigt, wodurch die Transparenz absinkt, und es ist dann schwierig, eine Härte der Überzugsschicht zu entwickeln, obwohl die Flexibilität des Films ausgezeichnet ist. Da ferner das leitfähige polymere Kolloid aus sehr feinen Partikeln besteht, gibt es insofern Nachteile, als die Kompatibilität mit einem Binder gering ist und die Viskosität ansteigt. Ist ferner die zugemischte Menge des leitfähigen Polymers klein, ist es schwierig, Leitfähigkeit zu entwickeln. Es ist auch für den leitfähigen Film, worin das leitfähige Polymer verwendet ist, schwierig, die Dicke des Films aus Sicht der Färbung und der Kosten zu erhöhen, so dass es schwierig ist, eine Stabilität bei der Leitfähigkeit des Films zu erhalten.

[0013] Werden das leitfähige Oxid-Kolloid oder das leitfähige Polymer-Kolloid als antistatische Mittel verwendet, wenn sie beispielsweise als ein transparenter antistatischer Anstrich eingesetzt werden, oder wenn die einzige Verwendung des leitfähigen Oxid-Kolloids oder des leitfähigen Polymer-Kolloids kein genügend gutes Leistungsvermögen ergeben, wenn z. B. die Zumischmenge klein ist oder die Überzugsschicht nach-verarbeitet wird, können Defekte von sowohl dem leitfähigen Oxid-Kolloid als auch dem leitfähigen Polymer-Kolloid durch das bloße Vermischen und die gemeinsame Verwendung des leitfähigen Oxid-Sols und der leitfähigen Polymer-Lösung nicht ausgeglichen oder ergänzt werden. Im Allgemeinen treten, sogar wenn das leitfähige Oxid-Sol und das leitfähige Polymer lediglich vermischt werden, Agglomeration und Gelierung auf, und solch ein Produkt kann nicht einer praxisbezogenen Anwendung zugänglich gemacht werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Demgemäß ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein organisches-anorganisches Komposit-Leitfähigkeitssol bereitzustellen und ein Verfahren zur Herstellung desselben anzugeben, worin die Nachteile im Zusammenhang mit einem Oxid-Sol und einer leitfähigen Polymer-Kolloidlösung überwunden sind und ein verbessertes Leistungsvermögen erbracht wird.

[0015] Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein leitfähiges organisches-anorganisches Komposit-Sol bereitgestellt, das kolloidale Partikel des leitfähigen Oxids mit einer Primärpartikelgröße von 5 bis 50 nm und kolloidale Partikel des leitfähigen Polymers umfasst.

[0016] Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind im leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sol der ersten Ausführungsform der Erfindung die kolloidalen Partikel des leitfähigen Oxids kolloidale Partikel aus leitfähigem Zinkantimonat, kolloidale Partikel aus leitfähigem Indium-Antimonat oder eine Mischung davon.

[0017] Gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen im leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sol der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung die kolloidalen Partikel des leitfähigen Polymers eine Primärpartikelgröße von 2 bis 10 nm auf.

[0018] Gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in jedem der organischen-anorganischen Komposit-Leitfähigkeitssole der ersten bis dritten Ausführungsform der Erfindung das leitfähige Po-

lymer Polythiophen oder ein Polythiophen-Derivat.

[0019] Gemäß einer fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt in jedem der leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sole der ersten bis vierten Ausführungsformen der Erfindung der Mengenanteil des leitfähigen Oxids und des leitfähigen Polymers 98/2 bis 5/95 beim Gewichtsverhältnis des leitfähigen Oxids/leitfähigen Polymers.

[0020] Gemäß einer sechsten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines organischen-anorganischen Komposit-Leitfähigkeitssols der ersten Ausführungsform der Erfindung angegeben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das leitfähige Oxid-Sol mit einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% mit einer kolloidalen leitfähigen Polymer-Lösung in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Gew.-% vermischt und dann eingeeignet werden.

[0021] Gemäß einer siebten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind im Verfahren zur Herstellung des leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sols der sechsten Ausführungsform der Erfindung das leitfähige Oxid-Sol ein wässriges Sol, das im Wesentlichen keine Ionen enthält, und die kolloidale Lösung des leitfähigen Polymers eine wässrige kolloidale Lösung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0022] Fig. 1 ist ein Transmissionselektronenmikrograf (Vergrößerung: 200000), der die Partikelstruktur des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat zeigt; und

[0023] Fig. 2 ist ein Transmissionselektronenmikrograf (Vergrößerung: 200000), der die Partikelstruktur eines organischen-anorganischen Komposit-Leitfähigkeitssols zeigt, das Partikel umfasst, worin Polythiophen-Kolloide an der Peripherie von in Beispiel 1 hergestellten Partikeln aus wasserfreiem Zinkantimonat adsorbiert oder gebunden sind.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausgestaltung

[0024] Die vorliegende Erfindung wird nun im Detail beschrieben.

[0025] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete leitfähige Oxid weist eine Primärpartikelgröße von 5 bis 50 nm auf.

[0026] Der hierin verwendete Begriff "Primärpartikelgröße" bedeutet nicht einen Durchmesser der Partikel in einem agglomerierten Zustand, sondern er ist als Durchmesser von 1 Partikel, wenn dieses einzeln getrennt vorliegt, gemäß Betrachtung mit einem Elektronenmikroskop bestimmt.

[0027] Beispiele der kolloidalen Partikel dieser leitfähigen Oxide schließen leitfähige Oxide mit hoher Transparenz wie mit Antimonoxid dotiertes Zinkoxid, mit Zinnoxid dotiertes Indiumoxid, leitfähiges Zinkantimonat, leitfähiges Indiumantimonat und leitfähiges Zinkoxid ein. Diese können alleine oder als deren Mischungen verwendet werden. Diese leitfähigen Oxide sind als ein wässriges Sol oder ein organisches Lösungsmittelsol im Handel verfügbar. Nötigenfalls kann das leitfähige Oxid-Pulver im Nassen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gemahlen werden, um ein Sol zur Anwendung zu bilden. Beispielsweise kann ein wasserfreies Zinkantimonat-Sol, das mit dem in JP-A-6-219743 beschriebenen Verfahren erhalten wird, verwendet werden.

[0028] D. h., Zinkverbindungen (wie Zinkcarbonat, basisches Zinkcarbonat, Zinknitrat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkformat, Zinkacetat oder Zinkoxalat) und kolloidale Antimonoxide (wie Diantimonpentoxid-Sol, Diantimonpentoxid-Pulver oder feines teilchenförmiges Diantimontrioxid-Pulver) werden in einem $\text{ZnO/Sb}_2\text{O}_5$ -Molverhältnis von 0,8 bis 1,2 vermischt, die entstandene Mischung wird bei 500 bis 680°C calciniert, um wasserfreies Zinkantimonat zu erhalten, und das erhaltene wasserfreie Zinkantimonat wird im Nassen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in z. B. einem Sand-Mahlgerät, einer Kugelmühle, einem Homogenisiergerät, Dispergiergerät oder in einer Kolloidmühle gemahlen, wodurch ein wässriges Sol oder ein organisches Lösungsmittelsol von wasserfreiem Zinkantimonat erhalten wird.

[0029] Ferner kann Indiumantimonat, das mit dem in JP-A-7-144 917 beschriebenen Verfahren erhalten wird, verwendet werden. D. h., Indiumverbindungen (wie Indiumhydroxid, Indiumoxid, Indiumcarbonat, basisches Indiumcarbonat, Indiumnitrat, Indiumchlorid, Indiumsulfat, Indiumsulfaminat, Indiumoxalat oder Tetraethoxyindium) und kolloidale Antimonoxide (wie Diantimonpentoxid-Sol, Diantimonpentoxid-Pulver oder feinteiliges Di-

antimontrioxid-Pulver) werden in einem In/Sb-Molverhältnis von 0,8 bis 1,2 vermischt, die entstandene Mischung wird bei 700 bis 900°C an der Luft calciniert, um Indiumantimonat zu erhalten, und das erhaltene Indiumantimonat wird im Nassen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in z. B. einem Sand-Mahlgemisch, einer Kugelmühle, einem Homogenisiergerät, Dispergiergerät oder in einer Kolloidmühle gemahlen, wodurch ein wässriges Sol oder ein organisches Lösungsmittelsol von Indiumantimonat erhalten wird.

[0030] Insbesondere ist ein wässriges leitfähiges Oxid-Sol, das im Wesentlichen keine Ionen enthält, bevorzugt.

[0031] Das leitfähige Polymer wird vorzugsweise durch kolloidale Partikel dargestellt, die eine Primärpartikelgröße von 2 bis 10 nm aufweisen, und Beispiele davon schließen Polyanilin, Polyanilin-Derivate, Polythiophen, Polythiophen-Derivate, Polypyrrol, Polyacetylen, Poly-p-phenylen und Polyphenylenvinylen ein. Beispiele des Dotierungsmittels, die verwendet werden können, schließen Cn^- , Br^- , ClO_4^- , p-Toluolsulfonsäure, sulfoniertes Polystyrol, Polymethacrylsäure und sulfonierten Polyvinylalkohol ein.

[0032] Im Allgemeinen sind leitfähige Polymere, die ein Dotierungsmittel enthalten, im Handel als das leitfähige Polymer in der Form von Pulvern oder einer Dispersion verfügbar, und diese können verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung wird dieses leitfähige Polymer, das ein Dotierungsmittel enthält, als leitfähiges Polymer bezeichnet. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete leitfähige Polymer ist vorzugsweise eines mit einer Leitfähigkeit, die gleich oder höher als diejenige der leitfähigen Oxide ist, und Polythiophen oder seine Derivate sind besonders bevorzugt. Beispielsweise können Polythiophen und Polythiophen-Derivate, die in JP-A-1-313 521, 7-90 060 und 9-12 968 beschrieben sind, bevorzugt verwendet werden.

[0033] Zur gegenseitigen Ergänzung der Defekte bzw. der Fehlstellen des leitfähigen Oxid-Sols und der leitfähigen Polymer-Kolloidlösung durch deren gemeinsame Verwendung verhalten sich, sogar wenn eine glatte Mischung aus dem leitfähigen Oxid-Sol und der leitfähigen Polymer-Kolloidlösung verwendet wird, die leitfähigen Oxid-Partikel und die leitfähigen Polymer-Partikel wie getrennt, und als Ergebnis kann ein hinreichend guter Effekt durch deren kombinierte Verwendung nicht erhalten werden. Daher ist es zum Erhalt eines hinreichend guten Effekts durch gemeinsame Verwendung des leitfähigen Oxid-Sols und der leitfähigen Polymer-Kolloidlösung notwendig, einen Komposit durch gegenseitige Bindung oder Adsorption der leitfähigen Oxid-Kolloide und der leitfähigen Polymer-Kolloide zu bilden.

[0034] Ferner werden das leitfähige Oxid-Sol und die leitfähige Polymer-Kolloidlösung oder das leitfähige organische/organische Komposit-Sol z. B. als transparenter antistatischer Anstrich verwendet. In diesem Fall kann, falls das leitfähige Oxid-Sol oder die leitfähige Polymer-Kolloidlösung Agglomeration oder Gelierung verursachen, eine genügend gute Transparenz als transparenter antistatischer Anstrich nicht erhalten werden.

[0035] Die Form kolloidaler Partikel leitfähiger Polymerer wie von Polyacetylen, Polythiophen, Polyanilin, Polypyrrol, Poly-p-phenylen, Poly-p-phenylenvinylen und von deren Derivaten unterscheidet sich stark in Abhängigkeit von ihrem Polymerisationsverfahren und den Polymerisationsbedingungen, und es wird von kolloidalen Partikeln berichtet, die eine unbestimmte, faserige oder teilchenartige Form aufweisen.

[0036] Beispielsweise werden bezüglich Polyanilin in Adv. Mater. 1993, 5, Nr. 4, S. 300–305, kugelförmige Partikel mit einer Partikelgröße von 100 bis 200 nm beschrieben. In Polymer, 1993, Vol. 34, Nr. 1, S. 158–162, wird beschrieben, dass N-substituierte Polyanilin-Derivate flaumige Agglomerate von einigen Hundert nm bilden.

[0037] Gemäß Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop kann gesehen werden, dass das im Handel erhältliche Polyanilin oder Polythiophen als Mischung aus kugelförmigen Partikeln, faserigen Partikeln mit bestimmter Form und aus Agglomeraten von Partikeln mit unbestimmter Form vorliegen. Da insbesondere die Agglomerate aus Partikeln mit unbestimmter Form sehr ähnlich bezüglich ihrer Form zu flaumigen Agglomeraten aus amorphen Aluminiumoxid-Hydrat-Kolloidpartikeln sind, werden sie als Agglomerate aus kleinen kolloidalen Partikeln angesehen.

[0038] Andererseits weisen transparente leitfähige Oxid-Kolloidalpartikel aus mit Zinnoxid dotiertem Indiumoxid (ITO), mit Antimonoxid dotiertem Zinnoxid (ATO), leitfähigem Zinkantimonat, leitfähigem Indiumantimonat, leitfähigem Zinnoxid oder dgl. Im Allgemeinen eine Primärpartikelgröße von 5 bis 50 nm auf und liegen alleine (als primäre Partikel) oder als kleine Agglomerate vor.

[0039] Als Ergebnis der Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop wurde erkannt, dass das

im Handel erhältliche Polythiophen (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG) aus Partikeln, die zu einer Kugelform von 10 bis 100 nm agglomeriert waren, aus Agglomeraten faserförmiger Partikel mit einer kürzeren Achse von 2 bis 5 nm und einer längeren Achse von 50 bis 100 nm und aus Agglomeraten von Partikeln mit einigen nm mit unbestimmter Form zusammengesetzt war, und es wurde quantitativ bestimmt und bestätigt, dass die Menge der Agglomerate aus den Partikeln mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 10 nm groß ist.

[0040] Es wurde auch bestätigt, dass das im Handel erhältliche Polyanilin aus monodispersen Partikeln mit einer Partikelgröße von 2 bis 5 nm, aus einigen bis einigen 10 kleinen Agglomeraten, des Weiteren aus großen Agglomeraten und aus kugelförmigen Partikeln (kugelförmigen Agglomeraten) mit einer Partikelgröße von 200 nm oder mehr zusammengesetzt war, obwohl die Anzahl dieser Partikel klein ist.

[0041] Aus diesen Ergebnissen ist feststellbar, dass die leitfähigen Polymer-Kolloide im Grunde so beschaffen sind, dass sehr kleine Partikel (von einigen nm) in beliebiger Richtung schwach agglomerieren und so beschaffen sind, dass die Partikel stark gebunden sind, um faserige Partikel oder kugelförmige Partikel zu bilden. Insbesondere können schwache Agglomerate zu deutlich kleinen Agglomeraten durch geeignete Auswahl der mechanischen Kraft, der Konzentration, des pH-Wertes (im Fall einer wässrigen Lösung), des Lösungsmittels und dgl. gemacht werden.

[0042] Die oben beschriebenen leitfähigen Oxid-Kolloide enthalten jeweils basische Oxide, und daher sind die Kolloide insgesamt und alle Stellen nicht negativ geladen wie in kolloidalem Silika, sondern die Kolloide sind teilweise oder gänzlich positiv geladen. Beispielsweise sind im Zinkantimonat-Sol die Stelle von $-O-Sb^{5+}-O-$ negativ, aber die Stelle von $-O-Zn^{2+}-O$ positiv geladen, unter neutralen oder sauren Bedingungen. Andererseits kann das leitfähige Polymer ganz allgemein eine Säure als Dotiermittel enthalten und ist negativ geladen. Daher kann die leitfähige Polymer-Kolloidallösung mit einem Silika-Sol sehr gut vermischt werden, aber wenn das leitfähige Oxid-Sol und die leitfähige Polymer-Kolloidallösung vermischt werden, führt dies zu deutlicher Agglomeration oder Gelierung. Insbesondere im Fall, dass die Partikelgröße der leitfähigen Polymer-Kolloide klein ist, tritt dieses Phänomen deutlich auf. Daher ist es nicht leicht, das leitfähige Oxid-Sol und die leitfähige Polymer-Kolloidallösung gemeinsam zu verwenden.

[0043] Die Oberfläche der leitfähigen Oxid-Kolloidalpartikel (monodisperse oder Partikel als kleine Cluster) kann mit den leitfähigen Polymer-Kolloiden durch die Verwendung der leitfähigen Oxid-Kolloide und der leitfähigen Polymer-Kolloide in Hybrid-Form bedeckt werden.

[0044] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Kompositbildung dahingehend zu erzielen, dass die leitfähigen Polymer-Kolloide am Umkreis der leitfähigen Oxid-Kolloide stark adsorbiert oder gebunden werden.

[0045] Zum Erhalt des erfindungsgegenständlichen Komposit-Leitfähigkeitssols durch stabile Vermischung von Kolloiden, die ursprünglich Agglomerate und Gele bilden, ist es notwendig, die Vermischung unter starkem Rühren in einer solchen Konzentration durchzuführen, dass eine deutliche Agglomeration nicht eintritt.

[0046] Mischen und Rühren werden mit dem leitfähigen Oxid-Sol in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und mit der kolloidalen leitfähigen Polymer-Lösung in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Gew.-% bei einer Temperatur von 100°C oder weniger und vorzugsweise bei Raumtemperatur 0,1 bis 5 h lang unter starkem Rühren durchgeführt.

[0047] Der Mengenanteil des leitfähigen Oxid-Sols und der kolloidalen leitfähigen Polymer-Lösung beträgt vorzugsweise 98/2 bis 5/95 beim Gewichtsverhältnis des leitfähigen Oxids/leitfähigem Polymer. Liegt der Mengenanteil des leitfähigen Oxids über diesem Bereich, werden die Eigenschaften des leitfähigen Oxid-Sols vorherrschend und der Effekt durch Kompositbildung kann nicht genügend gut erhalten werden. Liegt des Weiteren der Mengenanteil des leitfähigen Polymers über diesem Bereich, werden die Eigenschaften des leitfähigen Polymers vorherrschend und der Effekt durch Kompositbildung kann ebenfalls nicht genügend gut erhalten werden. Im Hybrid aus den leitfähigen Oxid-Kolloiden und den leitfähigen Polymer-Kolloiden wird eine gute Leitfähigkeit bei niedriger Konzentration ermöglicht, d. h. in einem Zustand, bei dem die Menge der hybridisierten kolloidalen Partikel in einem Binder klein ist, indem in geeigneter Weise das Verhältnis des leitfähigen Oxids und des leitfähigen Polymers ausgewählt und die Anzahl feiner Kolloide des leitfähigen Polymers im Überschuss eingestellt werden.

[0048] Das so durch Kompositbildung erhaltene leitfähige organischeanorganische Komposit-Sol (Hybrid-Sol) aus dem leitfähigen Oxid und dem leitfähigen Polymer weist eine Partikelgröße von 100 bis 300 nm gemäß Messung mit einem Laser-Streuverfahren auf.

[0049] Insbesondere weisen die leitfähigen Polymer-Kolloide Eigenschaften auf, dass sie dazu neigen zu agglomerieren und sich Kolloide genau wie faserige Partikel verhalten und daher geeignet sind, eine gute Leitfähigkeit zu entwickeln.

[0050] Ein Dispergiergerät, Homogenisiergerät, Mischer, Mischer vom Satake-Typ oder dgl. können zur Vermischung angewandt werden, und ein Mischer mit einer großen Scherkraft ist bevorzugt.

[0051] Nach Vermischung kann die Mischung auf eine Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% eingeeengt werden. Die Einengung wird durch Verdampfen in z. B. einem Verdampfer unter atmosphärischem oder verringertem Druck oder durch eine Ultrafiltration durchgeführt. Aus einem so hergestellten wässrigen organischen-anorganischen Komposit-Leitfähigkeitssol kann ein organisches-anorganisches leitfähiges Organosol durch Lösungsmittelsubstitution hergestellt werden, wobei das Dispergiermedium von Wasser auf ein organisches Lösungsmittel wie Methanol oder Ethanol abgeändert wird.

[0052] Das leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol (Hybridsol), das gemäß der vorliegenden Erfindung das leitfähige Oxid und das leitfähige Polymer umfasst, wird alleine oder unter Vermischen mit einem organischen oder anorganischen Binder angewandt.

[0053] Beispiele des organischen Binders, der verwendet werden kann, schließen Binder vom wässrigen Medium-Typ wie Harzemulsionen vom Acryl- oder Acryl-Styrol-Typ, Harzemulsionen, wie eine Polyester-, Epoxiharz- oder Siliconharz-Emulsion, wässrige Binder wie Wasserlösliche Polymere (z. B. Polyvinylalkohol oder eine Melamin-Harz-Flüssigkeit) und Binder vom organischen Lösungsmittel-Typ wie hydrolysierte Flüssigkeiten aus Silan-Kupplungsmitteln, wie (γ -Glycidioxypropyl)trimethoxysilan, UV-härtende Acryl-Harzflüssigkeiten, Epoxi-Harzflüssigkeiten, Silicon-Harzflüssigkeiten oder Lösungsflüssigkeiten von organischen Polymeren wie von Polyvinylacetat, Polycarbonat, Polyvinylbutyrat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polybutadien, Polyisopren oder von Polyether ein.

[0054] Beispiele des anorganischen Binders, welcher verwendet werden kann, schließen eine Ethylsilicat-hydrolysierte Flüssigkeit, Silika-Sol, spezifisches Wasserglas und dgl. ein.

[0055] Im Fall, dass das leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol der vorliegenden Erfindung als ein fotografisches Material verwendet wird, ist es bevorzugt, dem Sol, als einen Binder, Cellulose-Derivate wie Celluloseacetat, Cellulose-Acetophthalat, Celluloseetherphthalat oder Methylcellulose, lösliche Polyimide, in Emulsion polymerisierte Copolymere, wie Copolymere von Styrol und Maleinanyhdrid oder Copolymere aus Styrol und Methylacrylat, Vinylidenchlorid oder Itaconsäure und Gelatine zuzufügen.

[0056] Die Substrate, die einer Antistatik- oder Leitfähigkeitsbehandlung mit dem leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sol der vorliegenden Erfindung unterzogen werden können, schließen geformte Gegenstände aus organischen Kunststoffen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchloriden, Polyestern, Celluloseacetat und aus Cellulose sowie anorganische Materialien wie Gläser oder keramische Materialien aus Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid ein.

[0057] Das leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol der vorliegenden Erfindung kann zur antistatischen, elektromagnetischen Wellen- und zur Wärmeabschirmung von Display-Vorrichtungen wie von LCD, CRT oder eines Plasma-Display durch Vermischen mit den oben beschriebenen organischen oder anorganischen Bindern, einer Solflüssigkeit, die durch Hydrolyse eines Metalloxids wie von Tetraethoxysilan erhalten wird, oder mit einem durch Licht härtbaren Harz wie einem Epoxi- oder Acrylharz verwendet werden. Ferner ist es möglich, das leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol der vorliegenden Erfindung auf das Substrat aufzutragen, worauf mit den organischen oder anorganischen Bindern und einer Solflüssigkeit, die durch Hydrolyse eines Metalloxids wie von Tetraethoxysilan erhalten wird, oder mit einem mit Licht härtbaren Harz wie einem Epoxi- oder Acrylharz darauf ein Überzug aufgebracht wird.

Beispiele

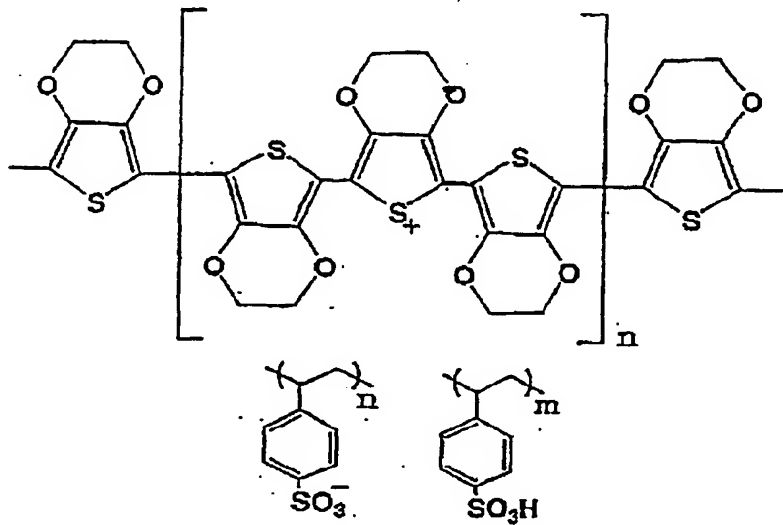
[0058] Die vorliegende Erfindung wird nun noch detaillierter durch die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

[0059] Ein wässriges Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat wurde mit dem in JP-A-6-219 743 beschriebenen Verfahren erhalten. Das erhaltene wässrige Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat war ein transparentes, bläu-

lich grünes Sol mit einem pH-Wert von 3,2 und einer Konzentration von 12%. Das Sol wies eine Leitfähigkeit von 132,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf, und enthielt somit im wesentlichen keine Ionen. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt. Die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 60,2% auf. Ferner betrugen die Partikelgröße des getrockneten Produkts dieses Sols, berechnet aus der spezifischen Oberflächenfläche durch das BET Verfahren, sowie die Primärpartikelgröße dieses Sols gemäß Betrachtung mit dem Transmissionselektronenmikroskop 15 nm. Ein Transmissionselektronenmikrograf (Vergrößerung: 200000) dieses wässrigen Sols von wasserfreiem Zinkantimonat ist in **Fig. 1** dargestellt.

[0060] Ein im Handel erhältliches Produkt, Baytron P (Handelsname, ein Produkt von Bayer AG) wurde als die Polythiophen-Kolloidallösung verwendet. Das Baytron P ist eine wässrige Dispersion eines Polyethylen-dioxythiophen-Kolloids, das die Struktur der folgenden Formel:



aufweist und Polystyrolsulfonsäure als Dotiermittel enthält.

[0061] Als Ergebnis der Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop wurde beobachtet, dass Baytron P aus zu einer Kugelform von 10 bis 100 nm agglomerierten Partikeln, aus Agglomeraten faseriger Partikel mit einer kürzeren Achse von 2 bis 5 nm und einer längeren Achse von 50 bis 100 nm und aus Agglomeraten von Partikeln mit unbestimmter Form von einigen nm zusammengesetzt war. Mengenmäßig wurde bestätigt, dass der Mengenanteil der Agglomerate aus Partikeln mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 10 nm groß war.

[0062] 432,5 g des oben erhaltenen wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 1731 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 250 g einer Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 1810 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weiter gerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 735 g in einem Rotationsverdampfer eingedunstet. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 94,2/5,8, eine Konzentration von 7,3%, einen pH-Wert von 2,5 und eine Partikelgröße von 157 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät durch ein Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 44,8% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von 10 μm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,5 bis 0,7 M Ω auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 81 $\Omega \times \text{cm}$ auf. Bei Betrachtung dieses Sols mit einem Transmissionselektronenmikroskop wurde festgestellt, dass die Polythiophen-Kolloide an der Peripherie der wasserfreien Zinkantimonat-Partikel adsorbiert oder gebunden wurden. Ein Elektronenmikrograf vom Transmissionstyp (Vergrößerung: 200000) dieses leitfähigen organischen-anorganischen Komposit-Sols ist in **Fig. 2** gezeigt.

Beispiel 2

[0063] 500 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 2000 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 145 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 1045 g, wurden zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weiter gerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 825 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 97/3, eine Konzentration von 7,4%, einen pH-Wert von 2,8 und eine Partikelgröße von 151 nm gemäß Messung mit dem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät mit einem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf 0,2% verdünnt, die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 51,5% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von 10 µm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 1,5 bis 2,3 MΩ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 151 Ω × cm auf.

Beispiel 3

[0064] 400 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 1600 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 346 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 2500 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 700 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 91,5/8,5, eine Konzentration von 7,2%, einen pH-Wert von 2,3 und eine Partikelgröße von 156 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät mit einem Laser-Streuverfahren auf. Das Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 40,4% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit lichter Höhe von 10 µm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,3 bis 0,5 MΩ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 61 Ω × cm auf.

Beispiel 4

[0065] 500 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 2000 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 217 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 1563 g, wurden zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 837 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 95,5/4,5, eine Konzentration von 7,4%, einen pH-Wert von 2,6 und eine Partikelgröße von 153 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 47,9% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von 10 µm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,7 bis 1,2 MΩ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 102 Ω × cm auf.

Beispiel 5

[0066] Ein wässriges Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat wurde mit dem in JP-A-6-219 743 beschriebenen Verfahren erhalten. Das erhaltene wässrige Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat war ein transparentes, bläulich grünes Sol mit einem pH-Wert von 4,1 und einer Konzentration von 20%. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf einer Konzentration von 0,2% verdünnt. Die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 68,1% auf. Ferner betrugen die Partikelgröße des getrockneten Produkts dieses Sols gemäß Berechnung aus der spezifischen Oberflächenfläche mit dem BET-Verfahren sowie die Partikelgröße dieses Sols gemäß Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop 15 nm.

[0067] 400 g dieses wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 2800 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 400 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 1600 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 0,5 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 800 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxidleitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 94,2/5,8, eine Konzentration von 10,6%, einen pH-Wert von 2,6 und eine Partikelgröße von 193 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 44,9% auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von $105 \Omega \times \text{cm}$ auf.

Beispiel 6

[0068] Ein wässriges Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat wurde mit dem in JP-A-6-219 743 beschriebenen Verfahren erhalten. Das erhaltene wässrige Sol aus wasserfreiem Zinkantimonat war ein transparentes, bläulich grünes Sol mit einem pH-Wert von 3,2 und einer Konzentration von 12,5%. Dieses Sol wies eine Leitfähigkeit von $102,0 \mu\text{S/cm}$ auf und enthielt im Wesentlichen keine Ionen. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt. Die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 38,6% auf. Ferner betrugen die Partikelgröße des getrockneten Produkts dieses Sols gemäß Berechnung aus der spezifischen Oberflächenfläche mit dem BET-Verfahren sowie die Primärpartikelgröße dieses Sols gemäß Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop 20 nm.

[0069] 482 g dieses wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 2000 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 288 g einer Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 1800 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 850 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxidleitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 94,2/5,8, eine Konzentration von 7,4%, einen pH-Wert von 2,4 und eine Partikelgröße von 170 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 31,1% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von $10 \mu\text{m}$ aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,5 bis $0,7 \text{ M}\Omega$ auf. Ferner wies das Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von $74 \Omega \times \text{cm}$ auf.

Beispiel 7

[0070] 500 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 2000 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 1154 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 8300 g, wurden zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 2 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 1180 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxidleitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 80 : 20, eine Konzentration von 6,4%, einen pH-Wert von 2,0 und eine Partikelgröße von 173 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 18,5% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von $25 \mu\text{m}$ aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 1,0 bis $1,4 \text{ M}\Omega$ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von $106 \Omega \times \text{cm}$ auf.

Beispiel 8

[0071] 108 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 433 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 1000 g der in Beispiel 1 verwen-

deten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 7200 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 2 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 1000 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 50/50, eine Konzentration von 2,7%, ein pH-Wert von 1,9 und eine Partikelgröße von 159 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 5,0% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von 80 μm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,02 bis 0,03 $\text{M}\Omega$ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 98 $\Omega \times \text{cm}$ auf.

Beispiel 9

[0072] 27 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat wurden mit reinem Wasser auf 108 g verdünnt. Eine Lösung, erhalten durch Verdünnen von 1000 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) mit reinem Wasser auf 7220 g, wurde zur obigen Lösung unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 2 h lang weitergerührt. Das entstandene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wurde auf 1000 g in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das so erhaltene leitfähige organische-anorganische Komposit-Sol wies ein leitfähiges Oxid-leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis von 20/80, eine Konzentration von 1,7%, einen pH-Wert von 1,9 und eine Partikelgröße von 191 nm gemäß Messung mit einem Partikelgrößenverteilungs-Messgerät mit dem Laser-Streuverfahren auf. Dieses Sol wurde mit reinem Wasser auf eine Konzentration von 0,2% verdünnt, und die entstandene Lösung wies eine Durchlässigkeit von 1,5% auf. Dieses Sol wurde auf eine Glasplatte mit einem Aufbringgerät mit einer lichten Höhe von 125 μm aufgetragen und bei 110°C getrocknet. Die entstandene Überzugsschicht wies einen Oberflächenwiderstand von 0,02 bis 0,03 $\text{M}\Omega$ auf. Ferner wies das getrocknete Produkt dieses Sols ein Volumen-Widerstandsvermögen von 155 $\Omega \times \text{cm}$ auf.

Vergleichsbeispiel 1

[0073] Zu 432,5 g des in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sols aus wasserfreiem Zinkantimonat (Konzentration: 12%) wurden 250 g der in Beispiel 1 verwendeten Polythiophen-Kolloidallösung (Baytron P, Handelsname, ein Produkt von Bayer AG, Konzentration: 1,3%) unter Rühren in einem Dispergiergerät gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene Lösung in dem Dispergiergerät 1,5 h lang weitergerührt. Agglomerate bildeten sich bei der Zugabe der Polythiophen-Kolloidallösung, und die Agglomerate verschwanden sogar nach Rühren über 1,5 h nicht. In dieser Mischung war, wobei die Agglomerate ausfielen, um 2 Schichten zu bilden, der Überstand ein Komposit-Sol.

Vergleichsbeispiel 2

[0074] Eine wässrige KOH-Lösung wurde zum in Beispiel 1 verwendeten wässrigen Sol aus saurem wasserfreien Zinkantimonat gegeben, um ein stabiles alkalisches Sol mit einem pH-Wert von 8 zu erhalten. Dieses alkalische Sol und die in Beispiel 1 verwendete Polythiophen-Kolloidallösung wurden im Mengenverhältnis wie in Vergleichsbeispiel 1 vermischt. Nach Ablauf der Vermischung bildeten sich deutliche Agglomerate und diese Agglomerate wurden auch durch Rühren nicht dispergiert. Die gesamten Agglomerate fielen aus. Der Überstand war nur Baytron.

Die Effekte der vorliegenden Erfindung

[0075] Das Komposit-Sol aus dem leitfähigen Oxid und dem leitfähigen Polymer beruht gemäß der vorliegenden Erfindung darauf, dass ein getrocknetes Produkt davon (eine Überzugsschicht) weniger Färbung zeigt und ergibt, eine gute Transparenz aufweist und eine hohe Leitfähigkeit zeigt, sogar bei der Verwendung von nur dem Sol allein. Somit ist die Stabilität des Sols gut. Daher kann das Komposit-Sol auch alleine als antistatisches Mittel verwendet werden.

[0076] Das Komposit-Sol aus dem leitfähigen Oxid und dem leitfähigen Polymer weist eine gute Kompatibilität mit einem organischen Binder auf und kann daher beispielsweise als transparenter antistatischer Anstrich hergestellt werden. Der transparente antistatische Anstrich unter Verwendung des leitfähigen organischen-anor-

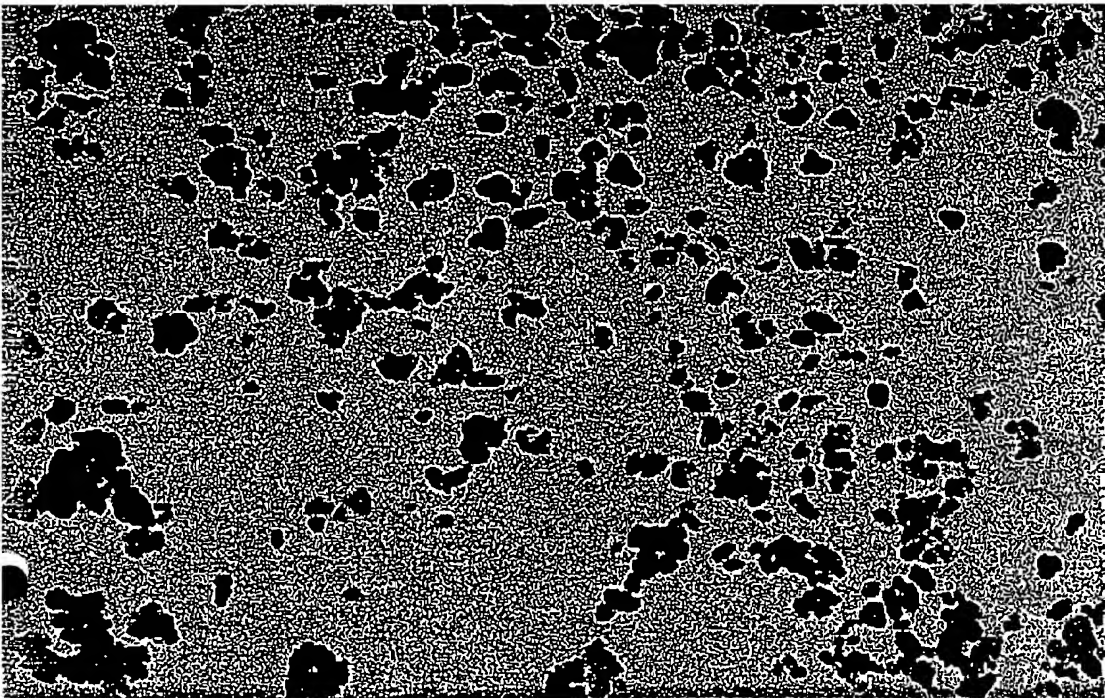
ganischen Komposit-Sols wird auf Kunststoffplatten, Kunststofffilme oder dgl. aufgetragen und zur Bildung einer Überzugsschicht getrocknet, und eine derartige Überzugsschicht weist gute Transparenz, Leitfähigkeit, Flexibilität und Filmhärte auf, sogar wenn die dicke der Schicht groß ist. Sogar wenn ferner die Dicke der Überzugsschicht klein ist, zeigt und ergibt die Überzugsschicht eine gute und stabile Leitfähigkeit. Sogar wenn des Weiteren die Überzugsschicht nach Trocknung weiterverarbeitet wird, bleibt die Leitfähigkeit der Überzugsschicht erhalten.

Patentansprüche

1. Leitfähiges organisches-anorganisches Kompositsol, umfassend kolloidale Partikel eines leitfähigen Oxids mit einer primären Partikelgröße von 5 bis 50 nm und kolloidale Partikel eines leitfähigen Polymers.
2. Leitfähiges organisches-anorganisches Kompositsol gemäß Anspruch 1, worin die kolloidalen Partikel des leitfähigen Oxids kolloidale Partikel eines leitfähigen Zinkantimonats, kolloidale Partikel eines leitfähigen Indiumantimonats oder eine Mischung daraus sind.
3. Leitfähiges organisches-anorganisches Kompositsol gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die kolloidalen Partikel des leitfähigen Polymers eine primäre Partikelgröße von 2 bis 10 nm aufweisen.
4. Leitfähiges organisches-anorganisches Kompositsol gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, worin das leitfähige Polymer ein Polythiophen oder Polythiophenderivat ist.
5. Leitfähiges organisches-anorganisches Kompositsol gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin das Verhältnis des leitfähigen Oxids zu dem leitfähigen Polymer 98/2 bis 5/95 als leitfähiges Oxid/leitfähiges Polymer-Gewichtsverhältnis beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen organischenanorganischen Kompositsols gemäß Anspruch 1, worin ein leitfähiges Oxidsol mit einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und eine leitfähige kolloidale Polymerlösung in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Gew.-% gemischt und anschließend aufkonzentriert werden.
7. Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen organischenanorganischen Kompositsols gemäß Anspruch 6, worin das leitfähige Oxidsol ein wässriges Sol ist, welches im wesentlichen keine Ionen enthält, und die leitfähige kolloidale Polymerlösung eine wässrige kolloidale Lösung ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Fig, 1

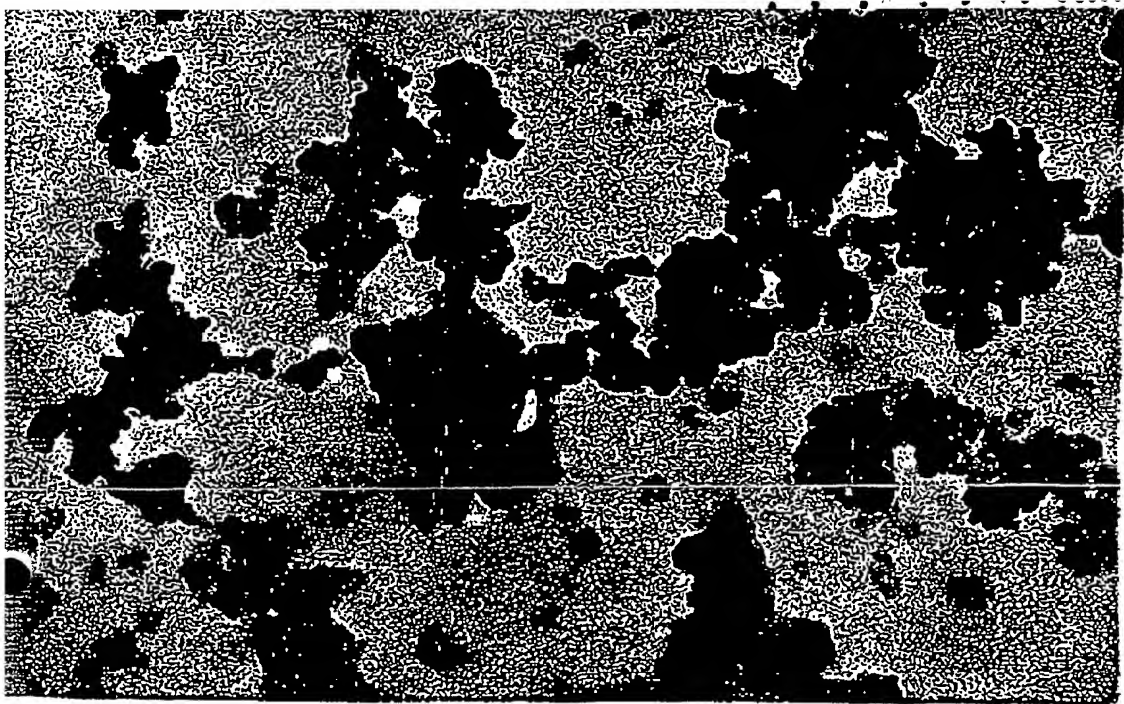


Fig. 2